

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 11 月 25 日 (25.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/102701 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 4/02, 4/58, 10/40, 10/44  
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006620  
 (22) 国際出願日: 2004 年 5 月 11 日 (11.05.2004)  
 (25) 国際出願の言語: 日本語  
 (26) 国際公開の言語: 日本語  
 (30) 優先権データ:  
 特願2003-138849 2003 年 5 月 16 日 (16.05.2003) JP  
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電  
 器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-  
 TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大  
 字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).

(WATANABE, Shoichiro). 永山 雅敏 (NAGAYAMA,  
Masatoshi). 倉中 聡 (KURANAKA, So).

(74) 代理人: 石井 和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒5410041  
 大阪府大阪市中央区北浜 2 丁目 3 番 6 号 北浜山本  
 ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
 可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
 BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
 DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
 ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
 LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,  
 NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
 SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
 VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

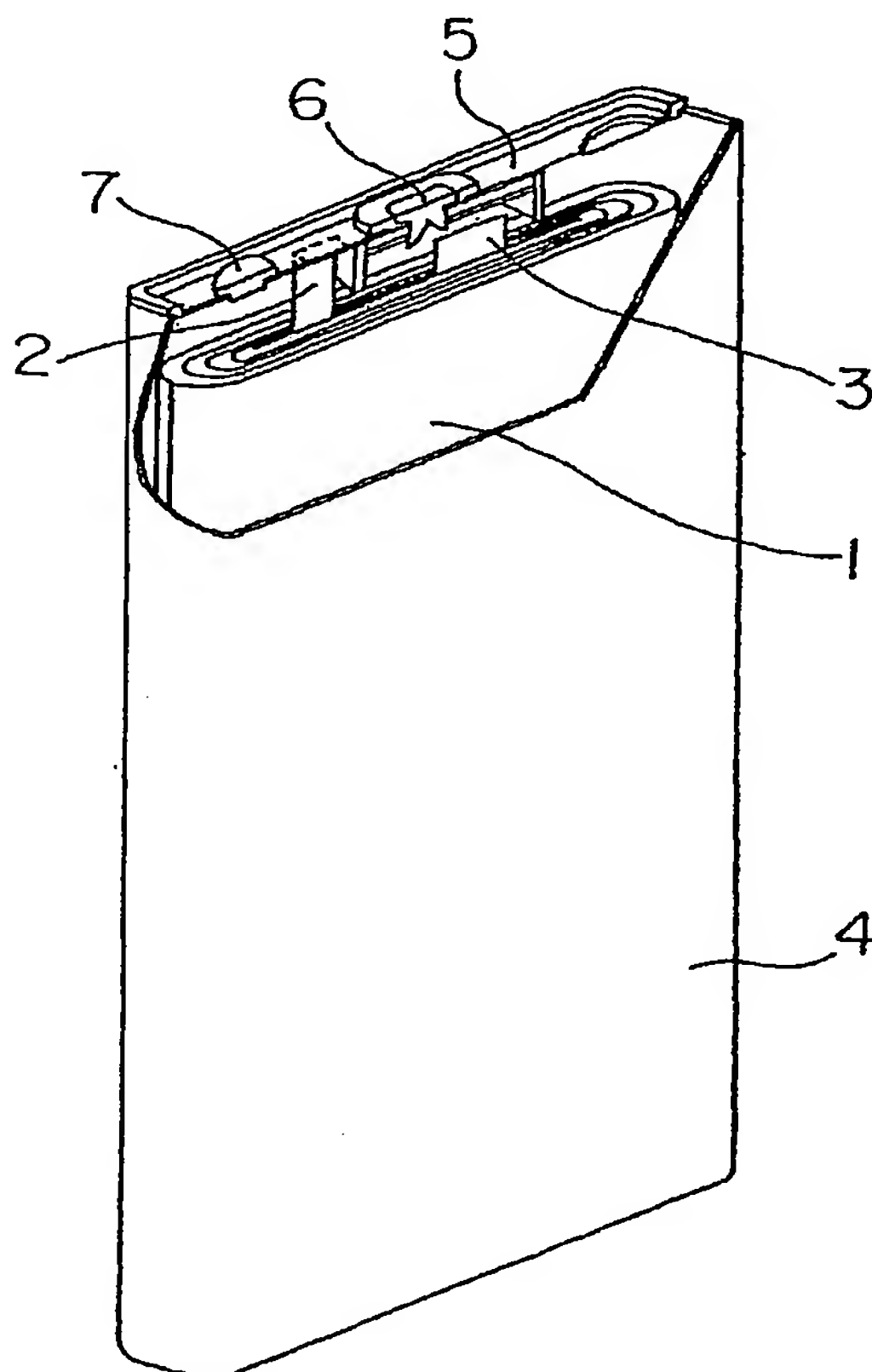
(72) 発明者; および  
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡邊 庄一郎

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可  
 能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND CHARGE/DISCHARGE SYSTEM THEREOF

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池およびその充放電システム



(57) Abstract: A nonaqueous electrolyte secondary battery is disclosed which comprises a positive electrode composed of a positive electrode mix layer, a negative electrode composed of a negative electrode mix layer, a separator or a lithium ion-conductive porous film interposed between the positive electrode and the negative electrode, and a lithium ion-conductive nonaqueous electrolyte. The positive electrode mix layer contains a positive electrode active material composed of a lithium-transition metal composite oxide, and the lithium-transition metal composite oxide contains lithium, a transition metal and a metal other than the transition metal. The negative electrode mix layer contains a negative electrode active material composed of a carbon material. In the region where the positive electrode mix layer and the negative electrode mix layer face each other, the ratio (R:  $W_p/W_n$ ) of the weight of the positive electrode active material ( $W_p$ ) contained in the positive electrode mix layer per unit area to the weight of the negative electrode active material ( $W_n$ ) contained in the negative electrode mix layer per unit area is 1.3-2.2. In the normal operation, the charging final voltage of this nonaqueous electrolyte secondary battery is set at 4.25-4.5 V.

(57) 要約: 正極合剤層からなる正極と、負極合剤層からなる負極と、正極と負極との間に介在するセパレータまたはリチウムイオン伝導性の多孔膜と、リチウムイオン伝導性の非水電解質とを具備し、正極合剤層は、リチウム遷移金属複合酸化物からなる正極活物質を含み、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、リチウムと、遷移金属と、前記遷移金属以外の異種金属とを含み、負極合剤層は、炭素材料からなる負極活物質を含み、正極合剤層と負極合剤層との互いに対向する領域において、単位対向面積あたりの正極合剤層が含む正極活物質の重量  $W_p$  と、単位対向面積あたりの負極合剤層が含む負極活物質の重量  $W_n$  との比  $R: W_p/W_n$  が 1.3 ~ 2.2 であり、通常作動状態における充電終止電圧が 4.25 ~ 4.5 V に設定されている非水電解質二次電池。



SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 非水電解質二次電池およびその充放電システム

## 技術分野

本発明は、リチウムイオンを利用する非水電解質二次電池に関し、特に、高電圧で作動する非水電解質二次電池に関する。

## 背景技術

近年、移動体通信機器、携帯電子機器の主電源として利用されている非水電解質二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度である。非水電解質二次電池の正極は、一般にリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として含む。リチウム遷移金属複合酸化物のなかでも、リチウムコバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ )、リチウムニッケル酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ ) 等が好適である。これらのリチウム遷移金属複合酸化物は、リチウムに対して 4 V 以上の電位を有する。

リチウムイオンを利用した非水電解質二次電池（リチウムイオン二次電池）は、電池の充電終止電圧を上げると、その分だけ容量も上昇する。そこで、非水電解質二次電池の作動電圧の向上が検討されている。

例えば、マンガンを含むリチウムスピネル酸化物を正極活物質として含む非水電解質二次電池において、充電上限電圧を 4.0 V から 4.5 V の範囲に設定する提案がなされている。リチウムスピネル酸化物は、高電位でも安定である（特開 2001-307781 号公報参照）。

主流のリチウムコバルト酸化物を正極活物質として含む非水電解質二次電池は、高容量で、サイクル特性、保存特性等に優れる。しかし、高電圧までの充電と放電を繰り返すと、非水電解質二次電池の容量や活物

質の熱安定性が劣化する。そのため、通常作動状態における従来の充電終止電圧は、せいぜい4.2 Vであり、制御回路の誤差を含めても、せいぜい4.25 V未満である。4.25 V以上の電圧で非水電解質二次電池を作動させると、特に安全性が阻害される可能性がある。

充電終止電圧が4.2 Vに設定されている場合でも、事故等で電池が過充電状態になると、電池電圧はそれ以上に上昇する。そのような場合にも、正極活物質は安定な結晶構造を維持することが望まれる。そこで、正極活物質を構成する複合酸化物に、特定の元素を固溶させる技術が提案されている（特開2002-203553号公報参照）。

また、特定の2種の複合酸化物の混合物を正極活物質として用いることにより、過充電時の電池の熱安定性を向上させる提案もなされている（特開2002-319398号公報参照）

## 発明の開示

高電圧で安定な正極活物質を用い、非水電解質二次電池の通常作動状態における充電終止電圧を4.25 V以上に設定した場合、正極の利用率が向上し、電池容量は増加する。しかし、その結果、正極の利用率と負極が受ける負荷との関係は変化する。そのため、充電終止電圧を4.2 Vに設定する従来の電池設計をそのまま採用すると、正極と負極の容量バランスが崩れてしまうという問題がある。

そこで、本発明は、通常作動状態における充電終止電圧を4.25 V以上に設定しても、正常に作動する高容量の非水電解質二次電池を提供することを目的とする。すなわち、本発明は、通常作動状態における充電終止電圧を4.25 V以上に設定しても、安全性と充放電サイクル特性、さらには耐熱性、保存特性等を確保し得る非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

電池容量を増加させつつ正極と負極の容量バランスを維持するためには、通常作動状態における充電終止電圧を 4.25 V 以上に設定するとともに、正極活物質の重量を減らし、負極活物質の重量を増加させることが有効である。ただし、活物質が充放電に寄与する度合いは、電極の位置によって局所的に相違する。従って、正極活物質と負極活物質との配置関係にも配慮する必要がある。

本発明は、上記状況を鑑みたものであり、正極芯材および前記正極芯材に担持された正極合剤層からなる正極と、負極芯材および前記負極芯材に担持された負極合剤層からなる負極と、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータまたはリチウムイオン伝導性の多孔膜と、リチウムイオン伝導性の非水電解質とを具備する非水電解質二次電池であって、前記正極合剤層が、リチウム遷移金属複合酸化物からなる正極活物質を含み、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、リチウムと、遷移金属と、前記遷移金属以外の異種金属とを含み、前記負極合剤層が、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料からなる負極活物質を含み、前記非水電解質二次電池の通常作動状態における充電終止電圧が、4.25 ~ 4.5 V に設定されており、前記正極合剤層と前記負極合剤層との互いに対向する領域において、単位対向面積あたりの前記正極合剤層が含む正極活物質の重量  $W_p$  と、単位対向面積あたりの前記負極合剤層が含む負極活物質の重量  $W_n$  との比  $R : W_p / W_n$  が、1.3 ~ 2.2 である非水電解質二次電池に関する。

前記リチウム遷移金属複合酸化物が、一般式 (1) :

$Li_xCo_{1-y}M_yO_2$  で表され、前記一般式 (1) が、

1.  $0 \leq x \leq 1.03$ 、および  $0.005 \leq y \leq 0.15$  を満たし、前記一般式 (1) 中、元素 M が、Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni および Ca よりなる群から選択された少なくとも 1 種である場合、前記比



Rは、1.5～2.2であることが好ましい。

前記リチウム遷移金属複合酸化物が、一般式(2)：

$Li_xNi_yMn_zM_{1-y-z}O_2$ で表され、前記一般式(2)が、

1.  $0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.3 \leq z \leq 0.5$ 、  
および $0.9 \leq y/z \leq 1.1$ を満たし、前記一般式(2)中、元素Mが、Co、Mg、Al、Ti、SrおよびCaよりなる群から選択された少なくとも1種である場合、前記比Rは、1.3～2.0であることが好ましい。

前記リチウム遷移金属複合酸化物が、複合酸化物Aおよび複合酸化物Bからなり、前記複合酸化物Aが、一般式(1)：

$Li_xCo_{1-y}M_yO_2$ で表され、前記一般式(1)が、

1.  $0 \leq x \leq 1.03$ 、および $0.005 \leq y \leq 0.15$ を満たし、前記一般式(1)中、元素Mが、Mg、Al、Ti、Sr、Mn、NiおよびCaよりなる群から選択された少なくとも1種であり、前記複合酸化物Bが、一般式(2)：

$Li_xNi_yMn_zM_{1-y-z}O_2$ で表され、前記一般式(2)が、

1.  $0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.3 \leq z \leq 0.5$ 、  
および $0.9 \leq y/z \leq 1.1$ を満たし、前記一般式(2)中、元素Mが、Co、Mg、Al、Ti、SrおよびCaよりなる群から選択された少なくとも1種である場合、前記比Rは、1.3～2.2であることが好ましい。

前記リチウム遷移金属複合酸化物が、複合酸化物Aおよび複合酸化物Bからなる場合、前記複合酸化物Aと、前記複合酸化物Bとの重量比は、9：1～1：9であることが好ましい。

本発明の非水電解質二次電池において、前記正極合剤層は、正極活物質以外に、一般式(3)： $MO_x$ で表される金属酸化物を含むことができ

る。前記一般式 (3) は、 $0.4 \leq x \leq 2.0$  を満たし、前記一般式 (3) 中、元素 M は、Li、Co、Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni および Ca よりなる群から選択された少なくとも 1 種であることが好ましい。

本発明は、また、上記の非水電解質二次電池と、その充電器とを具備する非水電解質二次電池の充放電システムに関する。前記充電器は、前記非水電解質二次電池の電圧が、 $4.25 \sim 4.5$  V に達すると、充電を停止するように設定されている。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の非水電解質二次電池の一例の一部を切り欠いた斜視図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明は、通常作動状態における充電終止電圧が  $4.25 \sim 4.5$  V に設定されている非水電解質二次電池に関する。本発明の非水電解質二次電池は、通常作動状態における充電終止電圧を、例えば  $4.30$  V 以上、 $4.35$  V 以上、 $4.40$  V 以上もしくは  $4.45$  V 以上に設定して用いたとしても、十分な安全性を維持し、かつ正常に作動する。

従って、本発明の非水電解質二次電池とその充電器を含む充放電システムにおいては、非水電解質二次電池の電圧が  $4.25 \sim 4.5$  V に達すると、充電が停止される。このようなシステムは、携帯電話、パーソナルコンピュータ等の使用機器の電源システムとして好適である。

ここで、通常作動状態とは、非水電解質二次電池が正常に作動する状態をいい、その電池の製造者が推奨する作動状態でもある。

また、充電終止電圧とは、電池の定電流充電を停止する基準電圧をい

い、充電中の電池がその基準電圧に達すると、電池の定電流充電が停止される。通常は、その後、この基準電圧で定電圧充電が行われる。充電終止電圧は、非水電解質二次電池の設計に応じて、予め定められる。

通常作動状態における充電終止電圧は、一般に、非水電解質二次電池が正常に作動する上で好適な、もしくは推奨される電池電圧領域の上限電圧である。

本発明の非水電解質二次電池は、正極芯材および前記正極芯材に担持された正極合剤層からなる正極と、負極芯材および前記負極芯材に担持された負極合剤層からなる負極と、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータまたはリチウムイオン伝導性の多孔膜と、リチウムイオン伝導性の非水電解質とを具備する。

正極芯材および負極芯材としては、従来公知のものを特に限定なく用いることができる。

正極合剤層および負極合剤層は、それぞれ正極活物質および負極活物質の他に、従来公知の電極材料を特に限定なく含むことができる。そのような電極材料として、例えば、導電剤、結着剤等が挙げられる。

本発明に係る正極合剤層は、リチウム遷移金属複合酸化物からなる正極活物質を含む。また、本発明に係る負極合剤層は、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料からなる負極活物質を含む。

正極合剤層と負極合剤層との互いに対向する領域において、単位対向面積あたりの正極合剤層が含む正極活物質の重量 $W_p$ と、単位対向面積あたりの負極合剤層が含む負極活物質の重量 $W_n$ との比 $R : W_p / W_n$ は、 $1.3 \sim 2.2$ である。

正極活物質を構成するリチウム遷移金属複合酸化物は、リチウムと、主成分としての遷移金属と、前記遷移金属以外の微量の異種金属とを含む。前記異種金属の添加により、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶構



造は、安定性を増す。その結果、通常作動状態における充電終止電圧を高電圧に設定しても、正常に作動する非水電解質二次電池が得られる。

主成分としての遷移金属は、Co、MnおよびNiよりなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。主成分としての遷移金属を $M^1$ 、微量の異種金属を $M^2$ とするとき、正極活物質を構成するリチウム遷移金属複合酸化物は、例えば式： $Li_xM^{1}_{1-y}M^2_yO_2$

( $1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.15$ )で表すことができる。異種金属を含まないリチウム遷移金属複合酸化物

(例えば $LiCoO_2$ )を正極活物質とする非水電解質二次電池においては、電池電圧が4.2V付近～4.45Vであるとき、複合酸化物が六方晶系から単斜晶系へと相転移する。なお、電池電圧が4.2V付近のとき、正極電位は金属Liに対して4.25V付近である。電池を更に充電すると、複合酸化物は六方晶系へ相転移し、電池電圧が4.6V付近に達すると、再度、単斜晶系が出現する。単斜晶系の結晶構造は、結晶全体が歪むことにより出現する。歪んだ単斜晶系の複合酸化物においては、結晶構造を維持する中心的役割を担う酸素イオンと、その周囲に存在する金属イオンとの結合力が低下している。従って、複合酸化物の耐熱性は、著しく低下する。

以下、正極活物質を構成するリチウム遷移金属複合酸化物の具体例について説明する。

本発明においては、一般式(1)： $Li_xCo_{1-y}M_yO_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物(以下、複合酸化物A)を正極活物質として好ましく用いることができる。ここで、一般式(1)は、

$1.0 \leq x \leq 1.03$ 、および $0.005 \leq y \leq 0.15$ を満たす。

xの値は電池の充放電により変化するが、正極原料としての複合酸化物A(すなわち合成直後の一般式(1)で表されるリチウム遷移金属複

合酸化物) は、 $1.0 \leq x \leq 1.03$  を満たす。

一般式 (1) が  $1.0 \leq x \leq 1.03$  を満たす場合、複合酸化物 A の合成の際に、複合酸化物 A の原料の高温焼成を有利に行うことができる。すなわち、複合酸化物 A におけるリチウム欠損の発生が抑制されるため、複合酸化物 A の構造安定性が高められる。

x が  $1.03$  を超えると、リチウムが過剰になり、複合酸化物 A が比較的強いアルカリ性を呈して、正極作製時の安定性が損なわれたり、A 1 等からなる正極芯材が腐蝕したりすることがある。x が  $1.0$  以上であれば、リチウム欠損の発生を抑制する効果は得られるが、複合酸化物 A の構造安定性をより高めるには、x が  $1.01$  以上であることが特に好ましい。一方、x が  $1.0$  未満では、リチウムが不足しているため、高性能な正極活物質としての複合酸化物 A が得られない。すなわち、複合酸化物 A に含まれる  $\text{Co}_3\text{O}_4$  などの副生成物の含有率が高くなり、副生成物に起因する電池内部でのガス発生、容量低下等が起こる。

一般式 (1) 中、元素 M は、Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni および Ca よりなる群から選択される少なくとも 1 種である。元素 M は、複合酸化物 A の結晶構造の安定化に寄与する。Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni および Ca のなかでも、特に、Mg、Al および Mn よりなる群から選択される少なくとも 1 種を用いることが好ましい。元素 M による結晶構造を安定化させる効果を得るには、少なくとも  $0.005 \leq y$  を満たす必要がある。ただし、 $0.15 < y$  になると、正極活物質の容量低下が問題になる。

複合酸化物 A のなかでも、特に、一般式 (1') :

$\text{Li}_x\text{Co}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  で表されるリチウム遷移金属複合酸化物

(以下、複合酸化物 A') を好ましく用いることができる。ここで、一般式 (1') は、 $1.0 \leq x \leq 1.03$ 、

$0.005 \leq y + z \leq 0.15$ 、および  $0.001 \leq z \leq 0.05$  を満たす。

複合酸化物 A' の熱安定性は、例えば正極電位が金属リチウムに対して 4.8 V である場合にも、正極電位が金属リチウムに対して 4.2 V である場合と、ほとんど変わらない。

このような熱安定性が得られる理由は、現在のところ明らかではないが、以下のことが関連していると考えられる。

まず、Co を好適な量の Mg で置換することにより、充電により Li の脱離が進んだ状態であっても、複合酸化物 A' の結晶構造の安定性が増大する。その結果、高温でも、複合酸化物 A' からの酸素の脱離等が抑制される。

また、複合酸化物 A' は、電子伝導性が高いため、正極の導電材としても機能すると考えられる。導電材は、正極内に均一な電位分布を形成するのに寄与する。正極内に均一な電位分布を形成されると、局部的に周辺より高電位状態となっている Co 量が相対的に減少し、熱安定性の低下が抑制されると考えられる。

一般式 (1') において、x が 1.03 を超えると、リチウムが過剰になり、複合酸化物 A' が比較的強いアルカリ性を呈して、正極作製時の安定性が損なわれたり、Al 等からなる正極芯材が腐蝕したりすることがある。また、x が 1.0 未満になると、リチウムが不足しているため、高性能な正極活物質としての複合酸化物 A' が得られない。すなわち、複合酸化物 A' に含まれる  $\text{Co}_3\text{O}_4$  などの副生成物の含有率が高くなり、副生成物に起因する電池内部でのガス発生、容量低下等が起こる。一般式 (1') において、また、 $y + z$  が 0.005 未満になると、元素 M による結晶構造を安定化させる効果が得られず、 $y + z$  が 0.15 を超えると、正極活物質の容量低下が問題になる。

一方、A 1 は、理由は現在のところ明らかではないが、複合酸化物 A' の構造安定性および耐熱性を向上させる Mg の働きを、更に強める効果を有する。このような効果は、z が 0.001 以上であれば得ることができる。しかし、A 1 による Co の置換量は、少量である必要があり、z が 0.05 を超えると、正極容量の低下が顕著になることがある。

次に、本発明においては、一般式 (2) :

$\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-y-z}\text{O}_2$  で表されるリチウム遷移金属複合酸化物 (以下、複合酸化物 B) を正極活物質として好ましく用いることができる。ここで、一般式 (2) は、 $1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.3 \leq z \leq 0.5$ 、および  $0.9 \leq y/z \leq 1.1$  を満たす。

x の値は電池の充放電により変化するが、正極原料としての複合酸化物 B (すなわち合成直後の一般式 (2) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物) は、 $1.0 \leq x \leq 1.03$  を満たす。

一般式 (2) が  $1.0 \leq x \leq 1.03$  を満たす場合、複合酸化物 B の合成の際に、複合酸化物 B の原料の高温焼成を有利に行うことができる。すなわち、複合酸化物 B におけるリチウム欠損の発生が抑制されるため、複合酸化物 B の構造安定性が高められる。

一般式 (2) において、x が 1.03 を超えると、リチウムが過剰になり、複合酸化物 B が比較的強いアルカリ性を呈して、正極作製時の安定性が損なわれたり、A 1 等からなる正極芯材が腐蝕したりすることがある。x が 1.0 以上であれば、リチウム欠損の発生を抑制する効果は得られるが、複合酸化物 B の構造安定性をより高めるには、x が 1.01 以上であることが特に好ましい。一方、x が 1.0 未満では、リチウムが不足しているため、高性能な正極活物質としての複合酸化物 B が得られない。すなわち、複合酸化物 B に含まれる  $\text{Co}_3\text{O}_4$  などの副生成物の含有率が高くなり、副生成物に起因する電池内部でのガス発生、

容量低下等が起こる。

一般式 (2) において、Ni 含有率を示す  $y$  と、Mn 含有率を示す  $z$  とが、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.3 \leq z \leq 0.5$ 、および  $0.9 \leq y/z \leq 1.1$  を満たす場合にのみ、複合酸化物 B の結晶構造は六方晶系に属する。この領域は、X線解析等において特異な挙動を示す特異領域でもある。

一般式 (2) 中、元素 M は、Co、Mg、Al、Ti、Sr および Ca よりなる群から選択された少なくとも 1 種である。元素 M は、複合酸化物 B の結晶構造の安定化に寄与する。元素 M の添加により、高電位状態の複合酸化物 B の安定性は増大するが、 $x$ 、 $y$  および  $z$  は、上記範囲を満たす必要がある。

複合酸化物 A と複合酸化物 B との混合物も、正極活物質として好適に用いることができる。複合酸化物 A と複合酸化物 B とは、互いを阻害することが無いからである。

前記混合物において、複合酸化物 A と複合酸化物 B との重量比は、 $9:1 \sim 1:9$  であることが好ましい。重量比がこのような範囲である場合、複合酸化物 A の電子伝導性と、複合酸化物 B の高容量とが、相補的效果を奏するからである。

次に、本発明の非水電解質二次電池においては、正極合剤層と負極合剤層との互いに対向する領域では、単位対向面積あたりの正極合剤層が含む正極活物質の重量  $W_p$  と、単位対向面積あたりの負極合剤層が含む負極活物質の重量  $W_n$  との比  $R:W_p/W_n$  が、 $1.3 \sim 2.2$  に制御されている。

比  $R$  を上記範囲とする理由は、本発明の非水電解質二次電池の正極は、負荷が大きいため、正極合剤層と負極合剤層との互いに対向する領域で正極活物質の重量を従来よりも相対的に少なくし、正極と負極の容量バ



ランスを制御する必要があるからである。

比 R は、容量比として捉えることもできる。ただし、電池を実際に製造する際には、所定の重量の正極活物質と負極活物質とが計り取られるので、重量比を採用する方が明確である。

ここで、比 R が 1.3 未満になると、正極合剤層と負極合剤層との互いに対向する領域で、実質的な負極活物質の量が、正極活物質の量に対して非常に多くなる。その結果、電池の熱安定性が低下し、高温に曝された場合の電池の安全性が低下する。また、比 R が、2.2 を超えると、正極負荷に対して負極負荷が大きくなり過ぎ、充放電サイクルを繰り返したときにリチウム金属が負極上に析出することがあり、電池の信頼性が低下する。

なお、正極活物質として複合酸化物 A および複合酸化物 B のいずれか一方を用いる場合であって、複合酸化物 A を用いる場合には、比 R が 1.5 ～ 2.2 の範囲にあることが好ましく、1.5 ～ 2.0 の範囲にあることが更に好ましく、1.5 ～ 1.8 の範囲にあることが特に好ましい。

また、正極活物質として複合酸化物 A および複合酸化物 B のいずれか一方を用いる場合であって、複合酸化物 B を用いる場合には、比 R が 1.3 ～ 2.0 の範囲にあることが好ましく、1.3 ～ 1.8 の範囲にあることが更に好ましい。

また、正極活物質として複合酸化物 A および複合酸化物 B の混合物を用いる場合には、比 R が 1.3 ～ 2.2 の範囲にあることが好ましい。

本発明の非水電解質二次電池において、正極合剤層は、正極活物質以外に、一般式 (3) :  $MO_x$  で表される金属酸化物を含むことができる。一般式 (3) は、 $0.4 \leq x \leq 2.0$  を満たし、一般式 (3) 中、元素 M は、Li、Co、Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni および Ca よ

りなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましい。

負極活物質を構成するリチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料としては、従来公知のものを特に限定なく用いることができる。例えば、熱分解炭素類、ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等のコークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し、炭素化した材料（有機高分子化合物焼成体）、炭素繊維、活性炭等を用いることができる。なかでも、特にグラファイト類が好ましい。

リチウムイオン伝導性の非水電解質としては、非水溶媒およびそれに溶解するリチウム塩からなる非水電解質を好ましく用いることができる。

非水溶媒としては、従来公知のものを特に限定なく用いることができる。例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）等の環状炭酸エステル類、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）等の非環状炭酸エステル類、環状カルボン酸エステル類等を用いることができる。なかでも環状炭酸エステルと非環状炭酸エステルとの混合溶媒が好ましく用いられる。

リチウム塩としても、従来公知のものを特に限定なく用いることができるが、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 等が好ましく用いられる。2種以上のリチウム塩を組み合わせ用いることもできる。

正極と負極との間に介在するセパレータとしては、イオン透過性、機械的強度および電子絶縁性をバランスよく有する微多孔性薄膜が好ましく用いられる。セパレータは、一定温度以上で細孔を閉塞し、内部抵抗を上昇させる機能を有することが好ましい。セパレータの細孔径は、電極から脱離した電極活物質、結着剤、導電材等が透過しない大きさであることが望ましく、例えば $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ である。セパレータの厚み

は、例えば  $10 \sim 300 \mu\text{m}$  である。セパレータの空隙率は、例えば  $30 \sim 80\%$  である。

正極と負極との間に介在するリチウムイオン伝導性の多孔膜としては、正極もしくは負極表面に接着されたポリマー材料からなる多孔膜を用いることができる。このような多孔膜は、ポリマー材料と溶媒との混合物を電極表面に塗布し、溶媒を揮散させることにより、形成することができる。多孔膜には、リチウムイオン伝導性の非水電解質を保持させる。ポリマー材料としては、例えばポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等を用いることができる。

以下、実施例に基づいて、本発明を更に具体的に説明する。

## 実施例 1

### (1) 正極の作製

正極活物質として、複合酸化物 A である  $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$  を用いた。

正極活物質 100 重量部と、導電材としてアセチレンブラック 3 重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンが 5 重量部と、適量の N-メチル-2-ピロリドンとを、混合して、正極合剤ペーストを得た。

次に、厚さ  $20 \mu\text{m}$  のアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に、正極合剤ペーストを塗布し、塗膜を乾燥後、ローラで圧延して、正極合剤層を形成した。その後、両面に正極合剤層を担持した正極集電体を、所定寸法の帯状に裁断し、正極とした。

単位面積あたりの正極合剤層（単位面積あたりの正極集電体が片面に担持する正極合剤層）に含まれる正極活物質の重量  $W_p$  は、 $22.8 \text{ mg/cm}^2$  であった。

### (2) 負極の作製

負極活物質として、平均粒径が約  $20\ \mu\text{m}$  の鱗片状黒鉛を用いた。

負極活物質 100 重量部と、結着剤のスチレン／ブタジエンゴム 3 重量部と、カルボキシメチルセルロースが 1 重量部と、適量の水とを、混合して、負極合剤ペーストを得た。

次に、厚さ  $15\ \mu\text{m}$  の銅箔からなる集電体の両面に、負極合剤ペーストを塗布し、塗膜を乾燥後、ローラで圧延して、負極合剤層を形成した。その後、両面に負極合剤層を担持した負極集電体を、所定寸法の帯状に裁断し、負極とした。

単位面積あたりの負極合剤層（単位面積あたりの負極集電体が片面に担持する負極合剤層）に含まれる負極活物質の重量  $W_n$  は、 $11.4\ \text{mg}/\text{cm}^2$  であった。

負極は正極よりも寸法を大きくした。

なお、正極合剤層と負極合剤層とが互いに対向しない領域においては、電極活物質が充放電に関与しない。従って、その領域では、単位面積あたりの電極合剤層に含まれる電極活物質の量を制御する必要はない。

### （３）非水電解質の調製

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを 30 : 70 の重量割合で混合し、得られた混合溶媒に  $1.0\ \text{mol}/\text{L}$  の濃度で  $\text{LiPF}_6$  を溶解し、非水電解質を得た。

### （４）極板群の作製

上述のように作製した帯状の正極と、帯状の負極とを、セパレータを介して、渦巻状に巻回し、極板群を得た。セパレータには、厚さ  $25\ \mu\text{m}$  のポリエチレン樹脂製の微多孔性薄膜を用いた。

本実施例において、正極合剤層と負極合剤層との互いに対向する領域において、単位対向面積あたりの正極合剤層が含む正極活物質の重量  $W_p$  と、単位対向面積あたりの負極合剤層が含む負極活物質の重量  $W_n$

との比  $R : W_p / W_n$  は、2.0 であった。

#### (5) 電池の組立

得られた極板群 1 を用いて、図 1 に示されるような角型の非水電解質二次電池（厚さ 5.2 mm、幅 3.4 mm、高さ 5.0 mm）を作製した。

図 1 に示されるように、正極と負極には、それぞれアルミニウム製正極リード 2 およびニッケル製負極リード 3 の一端を溶接した。極板群 1 の上部にポリエチレン樹脂製の絶縁リングを装着し、アルミニウム製電池ケース 4 内に収容した。正極リード 2 の他端は、アルミニウム製封口板 5 にスポット溶接した。負極リード 3 の他端は、封口板 5 の中心部にあるニッケル製負極端子 6 の下部にスポット溶接した。電池ケース 4 の開口端部は、封口板 5 の周囲と、レーザ溶接で接合した。所定量の非水電解質を、アルミニウム製の封栓 7 で塞がれる前の注入口から注入した。最後に注入口を封栓 7 で塞ぎ、レーザ溶接した。こうして電池（以下、電池 6）を完成した。

#### (6) 各種電池の作製

表 1 に示すように、正極合剤層と負極合剤層との互いに対向する領域において、比  $R : W_p / W_n$  を変化させたこと以外、電池 6 と同様にして、電池 1 ～ 5 および 7 ～ 9 を作製した。

また、正極活物質として、表 1 に示す複合酸化物 A を用い、表 1 に示すように比  $R : W_p / W_n$  を変化させたこと以外、電池 6 と同様にして、電池 10 ～ 29 を作製した。

さらに、比較のために、正極活物質として  $LiCoO_2$  を単独で用いたこと以外、それぞれ電池 6 および電池 4 と同様にして、電池 A および電池 B を作製した。

各電池について、表 1 に  $W_p$  と、 $W_n$  と、比  $R : W_p / W_n$  との関係を示す。



表 1

	正極活物質	R:Wp/Wn	活物質重量 (mg/cm <sup>2</sup> )	
			Wp	Wn
電池 1	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.20	18.8	15.7
電池 2	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.30	19.3	14.8
電池 3	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.40	19.8	14.1
電池 4	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	20.3	13.5
電池 5	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.75	21.5	12.3
電池 6	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	22.8	11.4
電池 7	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.20	23.7	10.8
電池 8	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.30	24.3	10.6
電池 9	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.40	24.8	10.3
電池 A	$\text{LiCoO}_2$	2.00	22.8	11.4
電池 B	$\text{LiCoO}_2$	1.50	20.3	13.5
電池 10	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	22.8	11.4
電池 11	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	20.3	13.5
電池 12	$\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	22.8	11.4
電池 13	$\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	20.3	13.5
電池 14	$\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	22.8	11.4
電池 15	$\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	20.3	13.5
電池 16	$\text{LiCo}_{0.985}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	22.8	11.4
電池 17	$\text{LiCo}_{0.985}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	20.3	13.5
電池 18	$\text{LiCo}_{0.89}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	22.8	11.4
電池 19	$\text{LiCo}_{0.89}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	20.3	13.5
電池 20	$\text{LiCo}_{0.949}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	2.00	22.8	11.4
電池 21	$\text{LiCo}_{0.949}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	1.50	20.3	13.5
電池 22	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.00	22.8	11.4
電池 23	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	1.50	20.3	13.5
電池 24	$\text{LiCo}_{0.994}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	2.00	22.8	11.4
電池 25	$\text{LiCo}_{0.994}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	1.50	20.3	13.5
電池 26	$\text{LiCo}_{0.85}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.00	22.8	11.4
電池 27	$\text{LiCo}_{0.85}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	1.50	20.3	13.5
電池 28	$\text{LiCo}_{0.88}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	2.00	22.8	11.4
電池 29	$\text{LiCo}_{0.88}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	1.50	20.3	13.5

## (7) 実験評価

## (a) 充放電サイクル特性

前述のように作製した電池 1 ~ 29 および比較の電池 A、B の充放電サイクルを、環境温度 20℃ で、500 回繰り返した。

充電条件は以下の通りである。

定電圧充電時間：2 時間

最大電流：600 mA

充電終止電圧：4.25 V、4.4 V、または4.5 V

放電条件は以下の通りである。

定電流放電

電流値：600 mA

放電終止電圧：3.0 V

500サイクルの充放電を経過後に、各電池の放電容量を測定し、初期の放電容量に対する割合を、容量維持率として求めた。結果を表2に示す。

表 2

	正極活物質	R:Wp/Wn	充電終止電圧		
			4.25V	4.4V	4.5V
電池 1	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.20	76%	73%	70%
電池 2	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.30	78%	74%	73%
電池 3	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.40	79%	76%	74%
電池 4	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	80%	82%	80%
電池 5	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.75	81%	81%	80%
電池 6	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	80%	77%	75%
電池 7	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.20	79%	74%	73%
電池 8	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.30	70%	64%	59%
電池 9	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.40	65%	50%	40%
電池 A	$\text{LiCoO}_2$	2.00	45%	39%	31%
電池 B	$\text{LiCoO}_2$	1.50	44%	40%	30%
電池 10	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	79%	78%	76%
電池 11	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	81%	81%	80%
電池 12	$\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	80%	79%	78%
電池 13	$\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	79%	80%	78%
電池 14	$\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	80%	77%	76%
電池 15	$\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	81%	79%	78%
電池 16	$\text{LiCo}_{0.985}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	75%	73%	72%
電池 17	$\text{LiCo}_{0.985}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	74%	72%	70%
電池 18	$\text{LiCo}_{0.89}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	80%	81%	80%
電池 19	$\text{LiCo}_{0.89}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	82%	80%	76%
電池 20	$\text{LiCo}_{0.949}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	2.00	79%	76%	74%
電池 21	$\text{LiCo}_{0.949}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	1.50	78%	77%	75%
電池 22	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.00	79%	78%	77%
電池 23	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	1.50	80%	79%	78%
電池 24	$\text{LiCo}_{0.994}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	2.00	72%	68%	62%
電池 25	$\text{LiCo}_{0.994}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	1.50	76%	73%	70%
電池 26	$\text{LiCo}_{0.85}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.00	80%	77%	75%
電池 27	$\text{LiCo}_{0.85}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	1.50	81%	78%	76%
電池 28	$\text{LiCo}_{0.88}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	2.00	79%	76%	75%
電池 29	$\text{LiCo}_{0.88}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	1.50	80%	78%	76%

表 2 からわかる通り、Mg および Al を含む正極活物質に用いた電池 1 ～ 29 は、 $\text{LiCoO}_2$  を正極活物質に用いた比較の電池 A、B に比べて、500 サイクルの充放電を経過後の容量維持率が良好である。また、充放電サイクルにおける充電終止電圧を 4.25 V 以上の高電圧に設定した場合でも、電池 1 ～ 29 は、高い容量維持率を維持している。

500 サイクルの充放電を経過後の電池 A を分解し、正極活物質であ

る  $\text{LiCoO}_2$  を採取し、X線回折分析を行ったところ、 $\text{LiCoO}_2$  の結晶構造が初期状態とは大きく異なっていた。このことから、充電終止電圧を高電圧に設定して充放電を繰り返すと、 $\text{LiCoO}_2$  が顕著に劣化することが確認された。

一方、500サイクルの充放電を経過後の電池1～9を分解し、正極活物質である  $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$  を採取し、X線回折分析を行ったところ、 $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$  の結晶構造は、初期状態を高い割合で維持していた。このことから、充電終止電圧を高電圧に設定して充放電を繰り返しても、 $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$  の結晶構造は安定であることが確認された。

また、比  $R : W_p / W_n$  が2.2以下の範囲にある電池1～7および10～29は、比  $R$  が2.2より大きい電池8および9に比べて、特に充電終止電圧を高く設定した場合において良好な容量維持率を示した。

電池8および9においては、X線回折分析による正極の結晶構造の劣化は認められなかったが、比  $R$  が大きく、充電時の負極負荷が大きいため、負極電位は常に低い状態となる。その結果、非水電解質の還元分解生成物が蓄積し、充放電反応が阻害されていることが明らかとなった。このことから、比  $R : W_p / W_n$  が2.2を超えると、充放電サイクルの繰り返しのに伴い、電池内のリチウムイオンの移動に対する抵抗が上昇し、容量が次第に低下するものと推定される。

また、ここで用いた正極活物質を  $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  で表すとき、 $x$ 、 $y$  および  $z$  を  $1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.005 \leq y + z \leq 0.15$ 、および  $0.001 \leq z \leq 0.05$  の範囲で変化させても、いずれも同様に高い容量維持率が得られている。

以上より、所定の正極活物質を用いた電池は、充電終止電圧を4.25V～4.5Vという高電圧に設定して充放電を繰り返しても、

高い充放電サイクル特性を示すことが確認された。また、  
比  $R : W_p / W_n$  を所定範囲に制御し電池では、特に良好な充放電サイクル特性が得られることが確認された。

〈b〉 熱暴走限界温度

初期容量の確認が終わった電池を、所定の充電終止電圧に達するまで充電した。充電状態の電池を温度槽に収容し、 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で電池温度を昇温させ、熱暴走に至る限界温度を測定した。

充電条件は以下の通りである。

定電圧充電時間：2時間

最大電流：600mA

充電終止電圧：4.2V、4.25V、4.4Vまたは4.5V

表3に、各充電状態における各電池の熱暴走限界温度を示す。



表 3

	正極活物質	R:Wp/Wn	充電終止電圧			
			4.2V	4.25V	4.4V	4.5V
電池 1	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.20	160°C	154°C	152°C	150°C
電池 2	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.30	166°C	162°C	160°C	155°C
電池 3	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.40	170°C	166°C	164°C	160°C
電池 4	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	175°C	173°C	172°C	170°C
電池 5	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.75	173°C	171°C	172°C	170°C
電池 6	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	174°C	173°C	171°C	171°C
電池 7	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.20	173°C	172°C	172°C	172°C
電池 8	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.30	170°C	162°C	160°C	155°C
電池 9	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.40	168°C	158°C	150°C	150°C
電池 A	$\text{LiCoO}_2$	2.00	162°C	152°C	141°C	135°C
電池 B	$\text{LiCoO}_2$	1.50	160°C	153°C	140°C	136°C
電池 10	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	174°C	173°C	171°C	170°C
電池 11	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	174°C	173°C	171°C	170°C
電池 12	$\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	174°C	173°C	172°C	171°C
電池 13	$\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	173°C	173°C	171°C	170°C
電池 14	$\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	170°C	168°C	166°C	164°C
電池 15	$\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	171°C	169°C	166°C	165°C
電池 16	$\text{LiCo}_{0.985}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	170°C	168°C	167°C	163°C
電池 17	$\text{LiCo}_{0.985}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	172°C	170°C	168°C	165°C
電池 18	$\text{LiCo}_{0.89}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	175°C	173°C	171°C	170°C
電池 19	$\text{LiCo}_{0.89}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	178°C	175°C	172°C	171°C
電池 20	$\text{LiCo}_{0.949}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	2.00	173°C	172°C	172°C	170°C
電池 21	$\text{LiCo}_{0.949}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	1.50	174°C	173°C	171°C	170°C
電池 22	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.00	172°C	169°C	170°C	168°C
電池 23	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	1.50	173°C	171°C	171°C	170°C
電池 24	$\text{LiCo}_{0.994}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	2.00	168°C	159°C	155°C	150°C
電池 25	$\text{LiCo}_{0.994}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	1.50	169°C	163°C	157°C	152°C
電池 26	$\text{LiCo}_{0.85}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.00	176°C	174°C	173°C	171°C
電池 27	$\text{LiCo}_{0.85}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	1.50	178°C	175°C	173°C	172°C
電池 28	$\text{LiCo}_{0.88}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	2.00	178°C	176°C	175°C	174°C
電池 29	$\text{LiCo}_{0.88}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	1.50	178°C	175°C	174°C	173°C

表 3 からわかる通り、正極活物質に  $\text{LiCoO}_2$  を用いた比較の電池 A、B は、充電終止電圧が 4.2 V の場合には、熱暴走限界温度が 162°C であり、高い熱安定性を示した。しかし、充電終止電圧を上げていくと、熱暴走限界温度は顕著に低下し、電池の安全性は低下した。

一方、Mg および Al を含む正極活物質を用いた電池 1～29 は、充電終止電圧を 4.5 V と非常に高く設定しても、150°C 以上の熱暴走

限界温度を維持した。すなわち、電池 1 ～ 29 は安全性が高いことが、明確に確認された。

また、比  $R : W_p / W_n$  を 1.5 以上 2.2 以下の範囲に設定した電池 4 ～ 7 および 10 ～ 29 の中には、充電終止電圧を 4.5 V と非常に高く設定しても、熱暴走限界温度が 170℃ 以上のものが多数見られた。すなわち、比  $R : W_p / W_n$  を 1.5 以上 2.2 以下の範囲に設定した電池は極めて安全性が高いことが、明確に確認された。

比  $R : W_p / W_n$  を 1.4 以下に設定したの電池では、正極活物質の重量に比べて負極活物質の重量が多いため、負極による非水電解質の分解反応による発熱が大きいと考えられる。そのため、電池の安全性がやや低下したものと考えられる。特に、比  $R$  が 1.2 の電池では、熱暴走限界温度が大きく低下した。

以上より、所定の正極活物質を用いた電池は、4.25 V ～ 4.5 V という高電圧まで充電された状態でも、高い熱安全性を示すことが確認された。また、比  $R : W_p / W_n$  を 1.5 以上 2.2 以下に制御した電池は、特に高い安全性を有することが確認された。

表 1 ～ 3 から総合的に考えると、所定の正極活物質を用い、比  $R : W_p / W_n$  を 1.3 ～ 2.2 の範囲に制御することにより、4.25 ～ 4.5 V という高電圧領域まで電池を利用する場合であっても、高容量で充放電サイクル特性に優れ、かつ安全性の高い電池、さらにはこれを含む充放電システムを実現できることが理解できる。特に、正極活物質に  $LiCo_{0.94}Mg_{0.05}Al_{0.01}O_2$  を用いる場合には、比  $R$  を 1.5 ～ 2.2 の範囲に制御することが有効である。

次に、Mg の代わりに、Ti、Sr、Mn、Ni または Ca を含む正極活物質を調製し、これを用いて上記と同様の操作を行ったところ、上記と同様の結果が得られた。

更に、Alの代わりに、Ti、Sr、Mn、NiまたはCaを含む正極活物質を調製し、これを用いて上記と同様の操作を行ったところ、やはり上記と同様の結果が得られた。

以上より、 $Li_xCo_{1-y}M_yO_2$ で表され、元素Mが、Mg、Al、Ti、Sr、Mn、NiおよびCaよりなる群から選択された少なくとも1種である複合酸化物を正極活物質に用い、比Rを1.5～2.2の範囲に制御する限り、高容量で充放電サイクル特性に優れ、かつ安全性の高い電池もしくは充放電システムを実現できることが確認された。

## 実施例 2

正極活物質として、表4に示す複合酸化物Bを用いたこと以外、実施例1と同様にして、表4に示す $W_p$ と、 $W_n$ と、比R： $W_p/W_n$ との関係を有する電池30～43を作製し、実施例1と同様の実験評価を行った。

表5に、500サイクルの充放電を経過後の各電池の容量維持率を示す。また、表6に、各充電状態における各電池の熱暴走限界温度を示す。

表 4

	正極活物質	R:Wp/Wn	活物質重量 (mg/cm <sup>2</sup> )	
			Wp	Wn
電池 30	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	1.20	18.8	15.7
電池 31	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	1.30	19.3	14.8
電池 32	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	1.40	19.8	14.1
電池 33	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	1.50	20.3	13.5
電池 34	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	1.75	21.5	12.3
電池 35	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	2.00	22.8	11.4
電池 36	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	2.20	23.7	10.8
電池 37	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	2.30	24.3	10.6
電池 38	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	2.40	24.8	10.3
電池 39	LiNi <sub>0.45</sub> Mn <sub>0.45</sub> Co <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	1.50	20.3	13.5
電池 40	LiNi <sub>0.45</sub> Mn <sub>0.45</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	1.50	20.3	13.5
電池 41	LiNi <sub>0.45</sub> Mn <sub>0.45</sub> Al <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	1.50	20.3	13.5
電池 42	LiNi <sub>0.45</sub> Mn <sub>0.45</sub> Ti <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	1.50	20.3	13.5
電池 43	LiNi <sub>0.45</sub> Mn <sub>0.45</sub> Sr <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	1.50	20.3	13.5
電池 A	LiCoO <sub>2</sub>	2.00	22.8	11.4
電池 B	LiCoO <sub>2</sub>	1.50	20.3	13.5

表 5

	正極活物質	R:Wp/Wn	充電終止電圧		
			4.25V	4.4V	4.5V
電池 30	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	1.20	78%	75%	73%
電池 31	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	1.30	79%	78%	76%
電池 32	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	1.40	80%	82%	80%
電池 33	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	1.50	82%	81%	81%
電池 34	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	1.75	81%	81%	80%
電池 35	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	2.00	79%	75%	74%
電池 36	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	2.20	76%	75%	72%
電池 37	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	2.30	70%	68%	62%
電池 38	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	2.40	66%	55%	43%
電池 39	LiNi <sub>0.45</sub> Mn <sub>0.45</sub> Co <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	1.50	80%	75%	74%
電池 40	LiNi <sub>0.45</sub> Mn <sub>0.45</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	1.50	79%	75%	74%
電池 41	LiNi <sub>0.45</sub> Mn <sub>0.45</sub> Al <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	1.50	78%	76%	74%
電池 42	LiNi <sub>0.45</sub> Mn <sub>0.45</sub> Ti <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	1.50	79%	74%	73%
電池 43	LiNi <sub>0.45</sub> Mn <sub>0.45</sub> Sr <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	1.50	77%	73%	72%
電池 A	LiCoO <sub>2</sub>	2.00	45%	39%	31%
電池 B	LiCoO <sub>2</sub>	1.50	44%	40%	30%

表 6

	正極活物質	R:Wp/Wn	充電終止電圧			
			4.2V	4.25V	4.4V	4.5V
電池 30	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	1.20	174°C	173°C	171°C	171°C
電池 31	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	1.30	173°C	171°C	172°C	170°C
電池 32	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	1.40	175°C	173°C	171°C	170°C
電池 33	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	1.50	174°C	171°C	170°C	170°C
電池 34	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	1.75	173°C	172°C	171°C	170°C
電池 35	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	2.00	173°C	172°C	171°C	172°C
電池 36	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	2.20	170°C	162°C	160°C	155°C
電池 37	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	2.30	168°C	158°C	150°C	150°C
電池 38	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	2.40	165°C	160°C	150°C	154°C
電池 39	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	1.50	173°C	172°C	171°C	170°C
電池 40	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	1.50	172°C	172°C	171°C	171°C
電池 41	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	1.50	171°C	172°C	171°C	170°C
電池 42	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$	1.50	172°C	172°C	170°C	169°C
電池 43	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_2$	1.50	170°C	171°C	168°C	165°C
電池 A	$\text{LiCoO}_2$	2.00	162°C	152°C	141°C	135°C
電池 B	$\text{LiCoO}_2$	1.50	160°C	153°C	140°C	136°C

表 4 ～ 6 からわかる通り、電池 30 ～ 43 は、優れた充放電サイクル特性と安全性を示した。また、比 R : Wp / Wn が 1.3 ～ 2.0 の範囲にある電池 31 ～ 35 および 39 ～ 43 は、4.25V ～ 4.5V という高い電圧まで充電された状態であっても、高い安全性を示した。

次に、Mg の代わりに、Al、Ti、Sr または Ca を含む正極活物質を調製し、これを用いて上記と同様の操作を行ったところ、上記と同様の結果が得られた。

更に、Co の代わりに、Al、Ti、Sr または Ca を含む正極活物質を調製し、これを用いて上記と同様の操作を行ったところ、やはり上記と同様の結果が得られた。

以上より、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-y-z}\text{O}_2$  で表され、元素 M が、Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni および Ca よりなる群から選択された少なくとも 1 種である複合酸化物を正極活物質に用い、比 R を 1.3 ～ 2.0 の範囲に制御する限り、高容量で充放電サイクル特性に



優れ、かつ安全性の高い電池もしくは充放電システムを実現できることが確認された。

#### 産業上の利用の可能性

以上のように、本発明によれば、通常作動状態における充電終止電圧を4.25～4.5 Vに設定しても、正常に作動する高容量の非水電解質二次電池が得られる。また、本発明の非水電解質二次電池は、4.25～4.5 Vという高電圧領域まで利用しても、優れた充放電サイクル特性を発揮し、かつ高い安全性を維持する。

## 請 求 の 範 囲

1. 正極芯材および前記正極芯材に担持された正極合剤層からなる正極と、負極芯材および前記負極芯材に担持された負極合剤層からなる負極と、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータまたはリチウムイオン伝導性の多孔膜と、リチウムイオン伝導性の非水電解質とを具備する非水電解質二次電池であって、

前記正極合剤層が、リチウム遷移金属複合酸化物からなる正極活物質を含み、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、リチウムと、遷移金属と、前記遷移金属以外の異種金属とを含み、

前記負極合剤層が、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料からなる負極活物質を含み、

前記非水電解質二次電池の通常作動状態における充電終止電圧が、  
4. 25 ~ 4. 5 V に設定されており、

前記正極合剤層と前記負極合剤層との互いに対向する領域において、単位対向面積あたりの前記正極合剤層が含む正極活物質の重量  $W_p$  と、単位対向面積あたりの前記負極合剤層が含む負極活物質の重量  $W_n$  との比  $R : W_p / W_n$  が、1. 3 ~ 2. 2 である非水電解質二次電池。

2. 前記リチウム遷移金属複合酸化物が、一般式 (1) :

$Li_xCo_{1-y}M_yO_2$  で表され、

前記一般式 (1) は、 $1. 0 \leq x \leq 1. 03$ 、および  
 $0. 005 \leq y \leq 0. 15$  を満たし、

前記一般式 (1) 中、元素 M は、Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni および Ca よりなる群から選択された少なくとも 1 種であり、

前記比 R が、1. 5 ~ 2. 2 である請求の範囲第 1 項記載の非水電解

質二次電池。

3. 前記リチウム遷移金属複合酸化物が、一般式 (2) :

$Li_xNi_yMn_zM_{1-y-z}O_2$  で表され、

前記一般式 (2) は、 $1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.3 \leq z \leq 0.5$ 、および  $0.9 \leq y/z \leq 1.1$  を満たし、

前記一般式 (2) 中、元素 M は、Co、Mg、Al、Ti、Sr および Ca よりなる群から選択された少なくとも 1 種であり、

前記比 R が、 $1.3 \sim 2.0$  である請求の範囲第 1 項記載の非水電解質二次電池。

4. 前記リチウム遷移金属複合酸化物が、複合酸化物 A および複合酸化物 B からなり、

前記複合酸化物 A が、一般式 (1) :

$Li_xCo_{1-y}M_yO_2$  で表され、

前記一般式 (1) は、 $1.0 \leq x \leq 1.03$ 、および  $0.005 \leq y \leq 0.15$  を満たし、

前記一般式 (1) 中、元素 M は、Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni および Ca よりなる群から選択された少なくとも 1 種であり、

前記複合酸化物 B が、一般式 (2) :

$Li_xNi_yMn_zM_{1-y-z}O_2$  で表され、

前記一般式 (2) は、 $1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.3 \leq z \leq 0.5$ 、および  $0.9 \leq y/z \leq 1.1$  を満たし、

前記一般式 (2) 中、元素 M は、Co、Mg、Al、Ti、Sr および Ca よりなる群から選択された少なくとも 1 種であり、

前記比 R が、 $1.3 \sim 2.2$  である請求の範囲第 1 項記載の非水電解

質二次電池。

5. 前記複合酸化物 A と、前記複合酸化物 B との重量比が、  
9 : 1 ~ 1 : 9 である請求の範囲第 4 項記載の非水電解液二次電池。

6. 前記正極合剤層が、一般式 (3) :

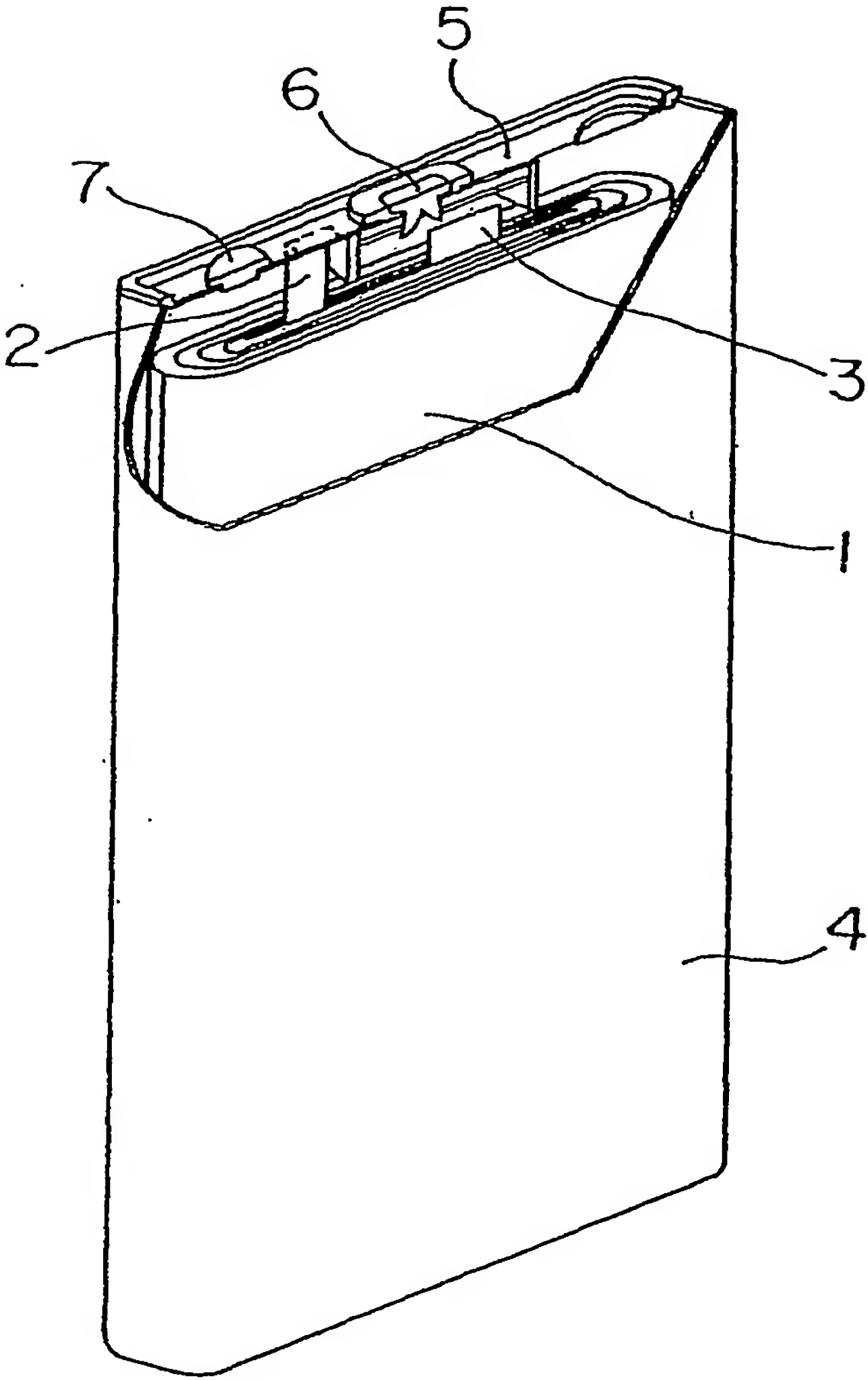
$MO_x$  で表される金属酸化物を含み、

前記一般式 (3) は、 $0.4 \leq x \leq 2.0$  を満たし、

前記一般式 (3) 中、元素 M は、Li、Co、Mg、Al、Ti、  
Sr、Mn、Ni および Ca よりなる群から選択された少なくとも 1 種  
である請求項の範囲第 1 項記載の非水電解液二次電池。

7. 請求の範囲第 1 項記載の非水電解質二次電池と、前記非水電解質二  
次電池の充電器とを具備し、前記充電器は、前記二次電池の電圧が、  
4.25 ~ 4.5 V に達すると充電を停止するように設定されている非  
水電解質二次電池の充放電システム。

FIG. 1





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006620

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/02, H01M4/58, H01M10/40, H01M10/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/02-4/04, H01M4/36-4/62, H01M10/40, H01M10/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-351624 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 21 December, 2001 (21.12.01), Full text (Family: none)	1-7
Y	JP 06-310143 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 04 November, 1994 (04.11.94), Full text & EP 630064 A1 & US 5478674 A	1-7
Y	JP 2002-042867 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 08 February, 2002 (08.02.02), Full text (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 August, 2004 (25.08.04)

Date of mailing of the international search report  
14 September, 2004 (14.09.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006620

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-348725 A (Toyota Motor Corp.), 15 December, 2000 (15.12.00), Full text (Family: none)	1-7
Y	JP 2002-203553 A (Sony Corp.), 19 July, 2002 (19.07.02), Full text & WO 02/54512 A1 & US 2003/134200 A1 & EP 1347524 A1	1-7
Y	JP 2002-319398 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 31 October, 2002 (31.10.02), Full text (Family: none)	1-7
E,A	JP 2004-207120 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 July, 2004 (22.07.04), (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>7</sup> H01M4/02, H01M4/58, H01M10/40, H01M10/44			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>7</sup> H01M4/02-4/04, H01M4/36-4/62, H01M10/40, H01M10/44			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1922-1996年			
日本国公開実用新案公報 1971-2004年			
日本国登録実用新案公報 1994-2004年			
日本国実用新案登録公報 1996-2004年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	JP 2001-351624 A (日立マクセル株式会社), 2001.12.21, 全文 (ファミリーなし)	1-7	
Y	JP 06-310143 A (富士写真フイルム株式会社), 1994.11.04, 全文 & EP 630064 A1 & US 5478674 A	1-7	
Y	JP 2002-042867 A (三洋電機株式会社), 2002.02.08, 全文 (ファミリーなし)	1-7	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー			
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		の日の後に公表された文献	
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 25.08.2004		国際調査報告の発送日 14.9.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 天野 斉	4X 9151
		電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-348725 A (トヨタ自動車株式会社) , 2000. 12. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2002-203553 A (ソニー株式会社) , 2002. 07. 19, 全文 & WO 02/54512A1 & US 2003/134200 A1 & EP 1347524 A1	1-7
Y	JP 2002-319398 A (松下電器産業株式会社) , 2002. 10. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-7
EA	JP 2004-207120 A (松下電器産業株式会社) , 2004. 07. 22 (ファミリーなし)	1-7